

锂基蒙脱石的制备及其在铸型涂料中的应用

宋海明¹, 张宝述¹, 李静静², 彭同江³, 孙红娟³

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;
3. 西南科技大学 矿物材料与应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘要:通过正交试验分析, 研究合成锂基蒙脱石的最佳工艺条件, 并研究锂基蒙脱石在铸型涂料中的应用性能。试验研究结果表明, 以碳酸锂和草酸的混合液作为改型剂, 合成锂基蒙脱石的最佳工艺条件为: 改型剂的用量 6%, 反应温度 60℃, 反应时间 1h。锂基蒙脱石应用到铸型涂料中取得了良好的效果, 涂料的粘度、悬浮性和抗热震稳定性都有较大提高。结果表明, 锂基蒙脱石在铸型涂料中的用量为 2% 时效果最佳。

关键词: 锂基蒙脱石; 铸型涂料; 碳酸锂; 草酸; 正交试验

中图分类号: TD985

文献标识码:

文章编号: 1008-5548(2007)04-0039-03

Study on Synthesis of Li-montmorillonite and Application in Mold Paint

SONG Hai-ming¹, ZHANG Bao-shu¹, LI Jing-jing²,
PENG Tong-jiang³, SUN Hong-juan³

(1. College of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510; 3. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The synthesis of Li-montmorillonite which used in foundry coating was studied. The orthogonal tests was used to study the optimum conditions in the process of synthesizing Li-montmorillonite. The dosage of the modifying agency is 6%, the reaction temperature is 60℃, the reaction time is 1h. The Li-montmorillonite was used in the mold paint, whose viscosity, suspensibility and thermal stability increase. The results show that the optimum Li-montmorillonite dosage is 2%.

Key words: Li-montmorillonite; mold paint; orthogonal test

膨润土是一种具有广泛用途的粘土矿物, 对膨润土进行深加工, 是提高膨润土应用范围的一种重要措施。锂基膨润土由于具备在乙醇等极性溶剂中具有较强溶胀性能, 使其在醇基涂料中有着广泛的应用前

收稿日期: 2006-11-28, 修回日期: 2007-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 40502008。

第一作者简介: 宋海明(1980-), 男, 硕士研究生。电话: 0816-2419338, E-mail: songhm1980@126.com。

景, 可作为醇基涂料的悬浮、增稠剂使用。

工业生产中所需的锂基蒙脱石主要来自人工合成。由于受到原料种类、改型工艺条件的影响, 不同产地膨润土合成出的锂基蒙脱石在物化性能和应用性能上均存在较大差异, 且不同产地膨润土合成锂基蒙脱石的最佳工艺条件也存在差异。

本文以山东潍坊某地的膨润土为原料, 通过设计正交试验, 探索合成锂基蒙脱石的最佳工艺条件, 并对其在铸型涂料中的应用性能进行研究。

1 试验部分

1.1 锂基蒙脱石的合成机理及工艺

潍坊膨润土主要成分为钙基蒙脱石, 需将其改型为锂基膨润土。锂基膨润土的合成机理为: 蒙脱石具有阳离子交换能力, 锂离子将蒙脱石中可置换的高价阳离子钙离子或镁离子置换出来, 形成锂基蒙脱石。其反应方程式为: $M^{2+} \cdot \text{蒙脱石} + 2N^{+} \rightarrow 2N^{+} \cdot \text{蒙脱石} + M^{2+}$ 。式中, M 代表 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} ; N 代表 Li^{+} 。

锂基蒙脱石的合成工艺如图 1。首先将膨润土原矿提纯, 采用静置沉降的方法, 得到提纯土, 然后加入锂基改型剂, 在适当条件下进行锂化反应, 干燥、粉碎, 过 100 目筛得到锂基蒙脱石。

2.2 测试指标

膨胀容和胶质价是测定蒙脱石水化性能的常用指标, 按照相关测试方法测定^[1]。需要特别指出的是, 由于锂基蒙脱石的水化性能一般都较高, 所以测定胶质价时选用 3.000 g 试样, 加入 0.2 g 氧化镁进行测试。

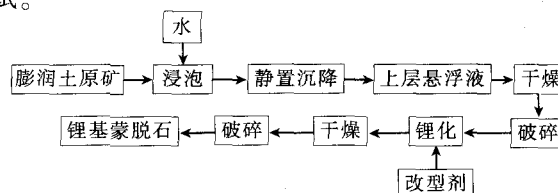


图 1 锂基蒙脱石的合成工艺流程图

Fig.1 The technical flow chart of Li-montmorillonite synthesis

膨润值是测定锂基蒙脱石在乙醇溶液中的膨胀性能的指标,目前国内还没有统一的测试标准。作者在前人^[2]试验的基础上通过试验研究,提出了一个测定锂基蒙脱石膨润值的方法,具体步骤如下:取 3.000 g 锂基蒙脱石于 250 mL 烧杯中,加入 3 mL 蒸馏水,混合均匀放置沉化 24 h,然后加入 50 mL 乙醇,将锂土转移至球磨机中,球磨 10 min(转速为 30 Hz),将磨过的悬浮液用乙醇转移至 250 mL 烧杯中,加入乙醇至 95 mL 左右,高速分散 1 min 后转移至 100 mL 的带塞量筒中,加入乙醇至 100 mL,塞紧塞子,摇晃均匀后将带塞量筒置于不受震动的桌面,静置 24 h 后读出沉降面的高度即为膨润值,单位为 mL。

铸型涂料的测试指标包括:粘度、24 h 悬浮性、发气性和抗热震稳定性^[3]。

3 结果分析与讨论

3.1 锂基蒙脱石的制备工艺条件

本试验通过设计正交试验^[4]分析合成锂基蒙脱石的最优条件。试验基本条件为:原料为提纯膨润土(10 μm),改型剂为碳酸锂与草酸的混合液(碳酸锂:草酸=0.82:1),恒温水浴反应,矿浆浓度为 10%,改型剂的用量分别为 4%、5%和 6%,反应温度分别为 60、70 和 80 °C,反应时间分别为 1.0、1.5 和 2.0 h。在试验中首先称取 30 g 提纯土,加蒸馏水配制成矿浆浓度 10%的悬浮液,在搅拌的条件下加入混合改型剂,然后放入恒温水浴中进行反应,反应结束后过滤、烘干(100 °C)、破碎,得到锂基蒙脱石样品。试验设计方案及结果如表 1 所示。试验结果分析如表 2 所示。将表 2 所示的结果做成趋势图,如图 2 所示。

对于不同指标,不同因素的影响程度是不一样的。

表 1 正交试验设计方案及结果

Tab.1 The design proposals and results of orthogonal test

试验号	A	B	C	膨胀容/mL	脱质价/mL	膨润值/mL
1	1	1	1	95	100	69
2	1	2	2	96.5	100	74
3	1	3	3	96.5	100	73
4	2	1	2	97	100	67
5	2	2	3	94	100	60
6	2	3	1	96	100	74
7	3	1	3	96	100	80
8	3	2	1	95	100	73
9	3	3	2	94	100	66

表 2 正交试验结果分析表

Tab.2 The analysis of orthogonal test results

指标		A	B	C
膨胀容 /mL	K_1	288	288	284
	K_2	287	285.5	287.5
	K_3	285	286.5	286.5
	k_1	96	96	95.3
	k_2	95.7	95.2	95.8
	k_3	85	95.5	95.5
	极差 R	1	0.8	0.5
膨润值 /mL	K_1	216	216	216
	K_2	201	207	207
	K_3	219	213	213
	k_1	72	72	72
	k_2	67	69	69
	k_3	73	71	71
	极差 R	6	3	3

的。因素 A:对于两个指标来说,因素 A 都是主要因素,对于膨胀容是取 A_1 好,对于膨润值是取 A_3 好,从趋势图(图 2)上来看,A 取 A_1 、 A_3 时膨胀容相差不大,而试验要保证膨润值最好,选取 A_3 。因素 B:对于两个指标来说,因素 B 都是取 B_1 好,因此,选取 B_1 。因素 C:对于膨胀容取 C_2 好,对于膨润值取 C_1 好,从趋势图来看,当 C 取 C_1 、 C_2 时膨胀容相差不大,又因 C 因素是次要因素,本着提高效率的原则,选取 C_1 。因此得到最优方案: $A_3B_1C_1$,即:改型剂的用量 6%,反应温度 60 °C,反应时间 1 h。

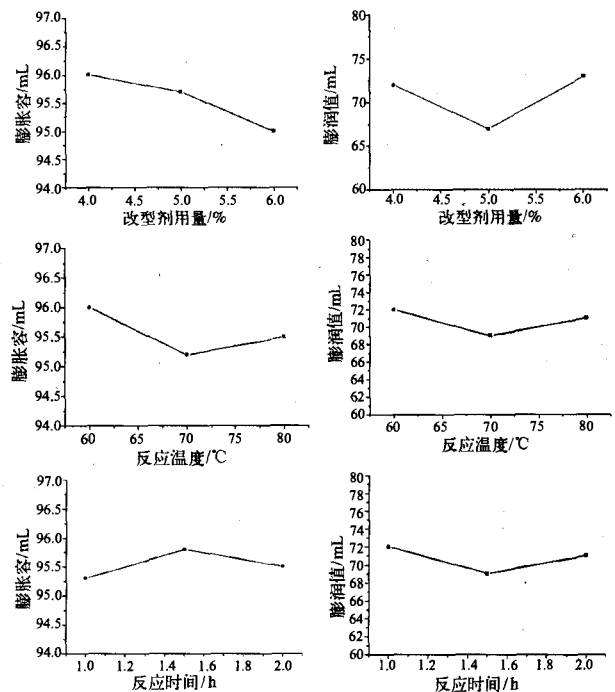


图 2 正交试验结果趋势图

Fig.2 The tendency charts of orthogonal test results

以最优方案为试验条件重新制备锂基蒙脱石。测定其膨胀容为 98 mL、胶质价为 100 mL 和膨润值为 80 mL。可以看出,以最优方案合成出锂基蒙脱石的性能优于正交试验中制备出的锂基蒙脱石的性能,进一步证实正交试验得到的合成方案是最优的。

3.2 锂基蒙脱石在铸型涂料中的应用

将按照最优方案制得的锂基蒙脱石应用到铸型涂料的配方中,研究锂基蒙脱石的用量对铸型涂料的影响。铸型涂料配方:以铝钒土粉为 100%,锂基蒙脱石用量 0~4%,树脂 PF-4012 用量 3%,活化剂用量 0~4%,助熔剂用量 0.5%,乙醇用量视粘度而定。

铸型涂料的制备步骤为:(1)配制锂基蒙脱石悬浮液:称取一定量的锂基蒙脱石,加入相同质量的水作活化剂,充分混合均匀后放置沉化 24 h,然后加入适量乙醇于球磨机中球磨 10 min(转速 30 Hz),制得锂基蒙脱石-乙醇浆体。(2)称取配方量的树脂(PF-4012)溶解于适量乙醇中,然后加入锂基蒙脱石-乙醇浆体,搅拌均匀后,在搅拌的条件下加入配方量的铝钒土粉和助熔剂,混合均匀后,转移至球磨机中球磨 30 min(转速 20 Hz),取出,测定其粘度,将涂料粘度调整到 10 s 左右,制得铸型涂料。

锂基蒙脱石的用量分别为:0、1%、2%、3%和 4%(耐火材料的质量比),按上述合成过程制备出不同锂基蒙脱石用量条件下的铸型涂料,测定铸型涂料的性能如表 3 所示。

表 3 铸型涂料的性能
Tab.3 The performance of mold paint

样品	粘度 /s	悬浮性 /mL	发气量 /mL·g ⁻¹	抗热震稳定性 (400℃)
铸涂空白	5.75	40	16	转微裂痕
铸涂 1%	7.87	75	18	无裂痕
铸涂 2%	10.62	88	19	无裂痕
铸涂 3%	9.50	88	22	无裂痕
铸涂 4%	9.00	86	25	无裂痕

在铸型涂料中加入锂基蒙脱石可以明显提高涂料的粘度、悬浮性和抗热震稳定性,同时涂料的发气量有所增加。当锂基蒙脱石的用量达到 2%时,涂料的粘度,悬浮性和抗热震稳定性均达到最优,且涂料的发气量不大,仅为 19 mL/g;当锂基蒙脱石的用量达到 4%时,涂料的发气量为 25 mL/g,达到铸型涂料发气量要求的最大值,而发气性过高容易在铸件内形成气孔或使铸件表面形成桔皮状起皱,因此在本配方条件下,锂基蒙脱石的合理用量为 2%。

锂基蒙脱石在加入活化剂充分活化后,能够在乙醇中充分溶胀形成立体网状结构,以支撑和阻止耐火基料的下沉,从而提高了涂料的悬浮性能。铸型涂料的发气量受到所用原材料的影响,从表 3 中可以看出空白涂料(没有加入锂基蒙脱石的涂料)的发气量为 16 mL/g,而加入锂基蒙脱石后,涂料发气量变化的幅度较小,锂基蒙脱石的用量每增加一个百分点,涂料的发气量仅增大 1~2 mL/g。锂基蒙脱石使涂料发气量略有提高的原因是锂基蒙脱石中含有一定的结合水,这些结合水在加热到一定的温度时变成水蒸气以气体形势释放出来,使得涂料的发气量略有提高。空白涂料的抗热震稳定性表现为轻微裂痕,加入锂基蒙脱石的涂料测试时无裂痕出现,说明锂基蒙脱石提高了涂料的抗热震稳定性,原因是锂基蒙脱石在乙醇中具有很好的悬浮凝胶特性,使得树脂和耐火材料在体系中分散均匀,当将涂料涂覆型砂表面时,耐火材料在型砂表面分布均匀,抗热震稳定性提高。

4 结论

(1)以山东潍坊提纯土为原料,以碳酸锂和草酸的混合液为改型剂合成锂基蒙脱石的最佳工艺条件为:改型剂用量 6%,反应温度 60℃,反应时间为 1 h。实验结果表明,在最佳工艺条件下制备出的锂基蒙脱石,其性能优于在其它条件下制备出的产品。

(2)在最优条件下合成的锂基蒙脱石用在铸型涂料配方中,锂基蒙脱石的用量为 2%时,涂料测试的各项性能均达到了最优且发气量满足要求,取得了最佳的应用效果,

(3)活化后锂基蒙脱石应用于铸型涂料时可显著提高涂料的悬浮性能和抗热震稳定性并能调节涂料的发气量。

参考文献(References):

- [1] 鞠建英,申东铭.膨润土在工程中的开发与应用[M].北京:中国建材工业出版社,2003:57-58.
- [2] 邵舒快,王全武,吴平,等.锂基蒙脱石的研制与应用[J].铸型设备研究,1995(4):29-32.
- [3] 肖柯则.铸型涂料[M].北京:机械工业出版社,1985:170-209.
- [4] 李云雁,胡传荣.试验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2005:87-92.